

No. 1.

PRODUCTION OF CHLORINATED POLYOLEFIN COMPOSITION

Patent number: JP62138503
Publication date: 1987-06-22
Inventor: KINOSADA MASAJI; others: 01
Applicant: TOYO KASEI KOGYO KK
Classification:
- **International:** C08F8/46; C08L23/28
- **European:**
Application number: JP19850279910 19851212
Priority number(s):

Abstract of JP62138503

PURPOSE: To enable the addition of maleic anhydride to a chlorinated polyolefin in high efficiency and to easily obtain a composition having improved adhesivity especially to metals, by adding an organic peroxide dividedly to a good solvent of a chlorinated polyolefin in the presence of a liquid rubber under heating and agitation.

CONSTITUTION: A composition composed of a chlorinated polyolefin added with maleic anhydride can be produced by heating a mixture composed of 100pts.(wt.) of a chlorinated polyolefin having a chlorine content of 5-75wt%, 0.1-10pts. of maleic anhydride, 0.1-10pts. of a liquid rubber and 0.3-30pts. of an organic peroxide (e.g. benzoyl peroxide, dialkyl peroxide, etc.) in a solvent (e.g. toluene, benzene, CCl₄, etc.) capable of dissolving the chlorinated polyolefin under reaction temperature and time condition (usually at 50-180 deg.C for 1-15hr) to enable the addition of maleic anhydride to each chlorinated polyolefin in high efficiency.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-2771

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 1 月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/46	M H W	7167-4 J		
291/00	M R B	7142-4 J		
C 0 8 L 23/28	L D A	7107-4 J		

発明の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願昭60-279910	(71)出願人	999999999 東洋化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22)出願日	昭和60年(1985)12月12日	(72)発明者	紀之定 雅二 兵庫県高砂市曾根町2639番地
(65)公開番号	特開昭62-138503	(72)発明者	大西 晋央 兵庫県高砂市曾根町2841番地の11
(43)公開日	昭和62年(1987) 6 月22日	(74)代理人	弁理士 水田 一孝
		審査官	高梨 操

(54)【発明の名称】 塩素化ポリオレフィン組成物の製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】塩素含量 5 重量%~75重量%の塩素化ポリオレフィン100重量部、無水マレイン酸0.1重量部~10重量部、液状ゴム0.1重量部~10重量部、有機過酸化物0.3重量部~30重量部からなる混合物を塩素化ポリオレフィンが可溶な溶媒中、それぞれの塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を効率よく付加し得る反応温度と反応時間で加熱処理することによって得られた塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を付加した塩素化ポリオレフィン組成物の製造方法。

【請求項 2】それぞれの塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を付加する温度を 50℃~180℃とし、この温度範囲内で高温では短時間、低温では長時間反応せしめる特許請求の範囲第 1 項記載の塩素化ポリオレフィン組成物の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は塩素化ポリオレフィンの良溶媒中液状ゴムを共存させ、加熱攪拌しながら有機過酸化物を分割添加し、塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を効率よく付加させることによって得られた塩素化ポリオレフィン組成物の製造法に関し、本発明によって得られた塩素化ポリオレフィン組成物はポリオレフィンに対する接着剤特に金属に対する接着剤のほかコーティング剤、塗料、印刷インキのバインダー等の分野に使用されるものである。

【従来の技術】

従来ポリオレフィン類に対する無水マレイン酸の付加方法としては溶液状態で反応させる方法、スラリー状態で反応させる方法、熔融状態で反応させる方法等が知られているが高い付加効率を得るためには高温で使用する必

3

要があり、塩素化ポリオレフィンにおいては何れの場合も高温における安定性が悪く、脱塩酸、劣化、着色等の問題が起る。

一方塩素化ポリオレフィンが安定な比較的低温における反応では付加効率が低く、多量の未反応無水マレイン酸が残存するため接着力が低下する。その上塩素化ポリオレフィンの良溶媒を使用して溶液とした場合、不均一になり、上記のような未反応無水マレイン酸を除去するには複雑な工程を必要とし、実用的ではない。

これらの諸欠点を改良するため従来から塩素化ポリオレフィンにエポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の極性基を導入することが知られていた（特公昭51-24316号）また無水マレイン酸も使用されていた。

（特開昭57-28123、特開昭58-118809）

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の塩素化ポリオレフィンは極性物質に対する接着力が弱いこと、他樹脂との相溶性が乏しいこと、極性溶媒への溶解性が悪いなどの欠点があつた。

また従来の有機過酸化物を用いた塩素化ポリオレフィンに対する無水マレイン酸の付加方法は塩素化ポリオレフィンの脱塩酸、劣化、着色という点から反応温度が上げられず、付加効率が低かつた。

そのため未反応無水マレイン酸が多量に残存し、かえつて接着力が低下した。また未反応無水マレイン酸を除くのは非常に困難で、複雑な工程を必要とし、実用的ではなかつた。

〔問題を解決するための手段〕

上記に鑑み、本発明者等は塩素化ポリオレフィンの良溶媒中、塩素化ポリオレフィンが殆んど脱塩酸、劣化、着色することのない条件下で液状ゴムを共存させることにより、塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を効率よく付加させることを目的として鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至つたもので、本発明は塩素含量5重量%～75重量%の塩素化ポリオレフィン100重量部、無水マレイン酸0.1重量部～10重量部、液状ゴム0.1重量部～10重量部、有機過酸化物0.3重量部～30重量部からなる混合物を塩素化ポリオレフィンが可溶性溶媒中、それぞれの塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を効率よく付加し得る反応温度と反応時間で加熱処理することによつて得られた塩素化ポリオレフィンに無水マレイン酸を付加した塩素化ポリオレフィン組成物の製造法を提供するものである。

本発明はポリオレフィンの塩素化後、引き続き、無水マレイン酸の付加が容易に行い得られ、また未反応無水マレイン酸の除去工程も不用で、工業的に有効かつ簡便である。

本発明に使用する塩素化ポリオレフィンはポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、天然

4

ゴム、オレフィン系ゴム等のポリオレフィン類を例えば特公昭48-5795号公報記載の方法で塩素化したものでその塩素含量は5重量%～75重量%、好ましくは10重量%～60重量%である。塩素含量が5重量%未満では塩素化ポリオレフィンとしての特徴を発揮せず、また75重量%を超過すると接着力が弱くなる欠点がある。

本発明に使用する溶媒は塩素化ポリオレフィンの良溶媒でよく、従来から使用されているトルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、四塩化炭素等である。

10 反応時の塩素化ポリオレフィンの濃度は使用する塩素化ポリオレフィン、溶媒によつて異なり、充分に攪拌できる粘度で行う必要から通常は2重量部～70重量部が好適である。

本発明で使用する無水マレイン酸量は使用する塩素化ポリオレフィンに対して0.1重量部～10重量部であり、0.1重量部未満では製造された塩素化ポリオレフィンの諸欠点改善の効果は充分でなく、また10重量部を超過して使用しても使用量に相当する効果の上昇がなく無意味である。

20 本発明に使用する液状ゴムはジエンモノマーを主成分とする数平均分子量500～10000の重合体であり、室温で流動性を示すものが好ましい。このような液状ゴムの例としては分子にカルボキシル基、水酸基、メルカプト基、ハロゲン原子、アミノ基、アジリジノ基、エポキシ基等の官能基を持つた1、2-ポリブタジエン、1、4-ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン、ペンタジエンコポリマーのような液状ゴムや、末端ヒドロキシル化1、2-ポリブタジエン、末端ヒドロキシル化ポリブタジエンなどの不飽和ジカルボン酸半エステル化物、あるいは官能基を有しない1、2-ポリブタジエン、1、4-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル、ブタジエンコポリマーなど、または熱分解ゴム、オゾン分解ゴムなど更には上記の液状ゴムの混合物などを挙げる事ができる。

上記の液状ゴム類は素反応的に無水マレイン酸の付加効率を高める効果をもち、その使用量は塩素化ポリオレフィンに対して0.1重量部～10重量部であり、0.1重量部未満では無水マレイン酸の付加効率を高める効果が充分でなく、10重量部を超過しても使用量に相当する効果が得られず無意味である。

40 本発明における反応温度と反応時間は使用する塩素化ポリオレフィン、溶媒、有機過酸化物によつて決定されるが、上記に例示した塩素化ポリオレフィンに対しては反応温度として50℃～180℃が好適であり、塩素化ポリオレフィンの熱安定性と付加効率から高温では短時間、低温では長時間の反応を行うのが通常である。

50 例えば塩素化ポリプロピレンにおける90℃における反応

では1時間～15時間程度が好ましい。

本発明に使用する有機過酸化物は塩素化ポリオレフィンの溶媒に可溶である必要があり、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、パーカーボネート等、更にはこれらの有機過酸化物の混合物から反応温度と反応時間を勘案して選択する必要がある。

また有機過酸化物の使用量は塩素化ポリオレフィンに対して0.3重量部～30重量部で、0.3重量部未満では付加効率が低く、また30重量部を超過するも、使用量に相当する効果は得られない。

添加方法は反応開始時に全量添加するよりも何回かに分割して添加する方が付加効率上は有利である。

本発明によつて得られた塩素化ポリオレフィン組成物は塩素化ポリオレフィンの特徴を保持し、さらに諸欠点を著しく改善したもので、接着剤、コーティング剤、塗料、印刷インキのバインダー等従来の塩素化ポリオレフィンよりも広範囲の用途がある。

〔実施例〕

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例1

「ハードレン14-LLB」(東洋化成工業(株)製の塩素化ポリプロピレン樹脂のトルエン溶液、樹脂含量30.5重量%、樹脂の塩素含量27.1重量%) 445,400重量部に、無水マレイン酸346重量部、末端ヒドロキシル化1,4-ポリブタジエン277重量部を加え、攪拌、加熱しながら溶液温度を110℃とした後、ジ-tert-ブチルパーオキサイド31.9重量部を添加し、1時間経過後に15.9重量部、2時間及び3時間経過後に各々8.0重量部のジ-tert-ブチルパーオキサイドを添加した。

さらに110℃で加熱攪拌しながら2時間反応させ、固形分含量32.8重量%の塩素化ポリプロピレン組成物溶液を得た。

反応終了後の溶液は均一で未反応無水マレイン酸の析出は認められなかった。

このトルエン溶液にアセトンを加え、沈澱を生じさせ、この沈澱をさらにアセトンで数回洗浄する事により、未反応無水マレイン酸を除去した樹脂を得た。

この樹脂の赤外吸収スペクトルを測定し、無水マレイン酸に起因する1780cm⁻¹における吸収ピーク強度より、付加した無水マレイン酸量を定量したところ、1.14重量%であつた。

得られた組成物と「ハードレン14-LLB」についてポリプロピレンシートとポリプロピレンシート(PP/PP)、ポリプロピレンシートとアルミニウム箔(PP/Al)に対する剥離強度を測定したところ、表1の値となつた。

表1 剥離強度

被着体	PP/PP	PP/Al
接着剤		
ハードレン14-LLB	103g/cm	18g/cm
実施例1の組成物	140g/cm	450g/cm

塗布量 1.25g/m²

ヒートシール条件、130℃×1kg/cm²×1sec.

(T剥離)、剥離速度200mm/min

表1より明らかなように、実施例1で得られた塩素化ポリプロピレン組成物と「ハードレン14-LLB」と比較してポリプロピレンに対する接着性及びアルミニウム箔に対する接着性が著しく向上している。

実施例2

実施例1と同じ「ハードレン14-LLB」1600重量部に無水マレイン酸12.2重量部、末端ヒドロキシル化1,4-ポリブタジエン9.8重量部を加え、加熱攪拌しながら溶液温度を90℃とし、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2.02重量部を添加し、さらに1時間経過毎に0.82重量部ずつ3回添加した。以後同温度で加熱攪拌しながら2時間反応させ、固形分含量31.5重量%の塩素化ポリプロピレン組成物溶液を得た。

実施例1と同じ方法で付加した無水マレイン酸量を測定したところ、1.51重量%であつた。

実施例3

実施例2の末端ヒドロキシル化1,4-ポリブタジエンの量を19.6重量部にした以外は、実施例2と同様に反応させ、固形分含量32.9重量%の塩素化ポリプロピレン組成物溶液を得た。

付加した無水マレイン酸量は、実施例1と同じ方法で測定し、1.63重量%であつた。

比較例1

実施例2の末端ヒドロキシル化1,4-ポリブタジエンの添加量を0とした以外は実施例2と同様に反応させ、固形分含量31.8重量%の塩素化ポリプロピレン組成物溶液を得た。得られたトルエン溶液は、白濁しており、未反応無水マレイン酸の析出が認められた。

付加した無水マレイン酸量は実施例1と同じ方法で測定し、0.80重量%であつた。

表2 末端ヒドロキシル化1,4-ポリブタジエン量と付加した無水マレイン酸量

項目	末端ヒドロキシル化1,4-ポリブタジエン量(重量部)	付加した無水マレイン酸量(重量%)
例No		
比較例1	0	0.80
実施例2	9.8	1.51
実施例3	19.6	1.63

表2の末端ヒドロキシ化1、4-ポリブタジエン量と付加した無水マレイン酸量の比較から明らかなように無水マレイン酸の付加効率に対する液状ゴムの効果は著しい。

実施例4

「ハードレン15-L」（東洋化成工業(株)製の塩素化ポリプロピレン樹脂のトルエン溶液、樹脂含量29.4重量%、樹脂の塩素含量30.4重量%）1600重量部に無水マレイン酸11.8重量部、末端ヒドロキシ化1、4-ポリブタジエン18.8重量部を加え、加熱攪拌しながら溶液温度を90℃とし、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3.90重量部を添加し、さらに1時間経過毎に1.59重量部ずつ3回添加した。

以後同温度で加熱攪拌しながら2時間反応させ、固形分含量30.4重量%の塩素化ポリプロピレン組成物溶液を得た。

実施例1と同じ方法で付加した無水マレイン酸量を測定したところ、2.0重量%であった。

実施例5

「ハードレンCPE-35」（東洋化成工業(株)製の塩素化ポリエチレン樹脂のトルエン溶液、樹脂含量19.1重量%、樹脂の塩素含量34.8重量%）1656重量部に無水マレイン酸8重量部、末端ヒドロキシ化1、4-ポリブタジエン6.4重量部を加え、加熱攪拌しながら溶液温度を110℃

とし、ジ- α -ブチルパーオキシド0.73重量部を添加し、さらに1時間経過毎に0.37重量部ずつ3回添加した。

以後、同温度で加熱攪拌しながら2時間反応させ、淡黄色澄明で固形分含量21.1重量%の塩素化ポリエチレン組成物溶液を得た。

〔発明の効果〕

本発明の効果を纏めると次の通りである。

(イ)本発明は塩素化ポリオレフィンが脱塩酸、劣化、着色を殆んど起さない温和な条件で製造され、かつ製造された塩素化ポリオレフィン組成物はポリオレフィンに対する無水マレイン酸の付加効率が液状ゴムの添加により従来法よりも著しく向上した。

(ロ)本発明によつて製造された塩素化ポリオレフィン組成物は従来のポリオレフィンの特性を保持し、さらに従来の塩素化ポリオレフィンの諸欠点であつた極性物質に対する接着力が弱いこと、他樹脂との相溶性乏しいこと、極性物質への溶解性が悪いこと等が著しく改善され、特に金属に対する接着性が著しく向上された。

(ハ)本発明はポリオレフィンの塩素化後、引き続き無水マレイン酸の付加を容易に行なうことができ、その上未反応無水マレイン酸の除去工程が不用で工業的に有効かつ簡便な塩素化ポリオレフィン組成物の製造物である。